

Als acidimetrisches Mittel hatte ich eine Auflösung von Chlorsilber in Aetzammoniak vorgeschlagen. Sobald die letzte Menge des Ammoniaks gesättigt ist, schlägt sich aus der wasserklaren Flüssigkeit weisses Chlorsilber bleibend nieder. Die Erscheinung ist ziemlich deutlich, allein die Flüssigkeit leidet an der Flüchtigkeit des Ammoniaks und an dem Umstande, dass nun die zu prüfende Substanz in Natura oder in passender Verdünnung aus dem Maassgefässe zugesetzt werden muss, während bei der anderen Methode immer dieselben vorbereiteten Flüssigkeiten in der Bürette bleiben.

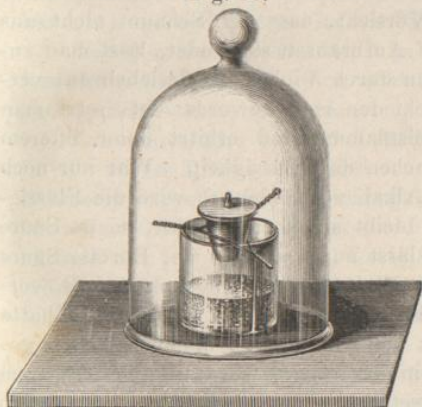
Ein mit Kupfersalz blau gefärbtes Ammoniak hat dieselben Nachtheile und zeigt das Verschwinden der blauen Farbe noch langsamer *).

Fünftes Capitel.

Die alkalimetrische Operation selbst.

Die Alkalien, welche einer alkalimetrischen Werthbestimmung unterworfen werden, enthalten ohne Ausnahme eine gewisse Quantität Wasser, welche zum Theil zufällig ist, zum Theil auch von selbst dazu gehört, wenn sie im krystallisirten Zustande vorhanden sind. Dieses Wasser wird in dem ersten Falle jedesmal vorher entfernt, weil es, obgleich es den alkalimetrischen Werth der Waare um sein ganzes Gewicht schwächt, dennoch nicht so nachtheilig ist, als wenn statt seines Gewichtes andere Salze vorhanden wären. Die Wasserbestimmung ge-

Fig. 58.



Exsiccator.

schieht durch Glühen in dem Platintiegel und Bestimmung des Gewichtsverlustes. Man wägt im Tiegel eine beliebige Menge der Substanz, etwa 3 bis 4 Grm. ab, erhitzt sie über der Spirituslampe bis zum Glühen und lässt unter einer Glasglocke mit Chlorkalcium erkalten, Fig. 58. Nach dem vollständigen Erkalten setzt man den bedeckten Platintiegel auf die Wage und bestimmt den Gewichtsverlust, indem man den Rückstand auswägt und durch Abzug des Restes von dem ganzen Gewichte denselben findet.

*) In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Kieffer (Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 93, S. 386) wird dieses Mittel zur alkalimetrischen Maassanalyse empfohlen. Ich fand jedoch keine Veranlassung, das oben bereits Gedruckte zu ändern.

Man berechnet den Wassergehalt auf Procente und giebt ihn als solchen in der Analyse an.

Die geglühte Substanz, welche man eben gewogen hat, kann man mit diesem Gewichte zur Analyse nehmen. Man bringt sie in eine Kochflasche, setzt destillirtes Wasser zu und löst auf. Im Falle erdige Bestandtheile zurückbleiben, muss man davon abfiltriren und vollständig auswaschen. Löst sich aber die Substanz vollkommen auf, so setzt man sogleich 1 bis 2 CC. Lackmustinctur zu und bringt das Glas unter die mit Normalkleesäure bis 0 gefüllte Bürette, Fig. 1. In diese giesst man die Säure mit Hülfe eines Trichters, welcher unten seitwärts gebogen ist, damit die Flüssigkeit an die Wände rinne, nicht direct falle und keinen Schaum bewirke. Man giesst einen Finger hoch über die Marke, öffnet dann den Quetschhahn durch einen kräftigen Druck einmal ganz, damit sich das Ausflussröhrchen mit Flüssigkeit fülle, dann lässt man die Flüssigkeit langsam bis an diesen Strich sinken. Die noch abfließenden Tropfen lässt man in ein anderes Gefäss oder in das Gefäss der Normalsäure zurückfallen, wozu die bewegliche Cautschukröhre das Mittel bietet. Um dieses erste Füllen recht scharf machen zu können, hält man mit der linken Hand das halbschwarze Papier (Fig. 11) hinter die Röhre, so dass volles Tageslicht auf das Papier falle. Der schwarze Theil wird zu unterst gehalten und der Rand des schwarzen Papiers ungefähr 2 Millimeter unter den mit 0 bezeichneten Strich. Mit der rechten Hand fasst man die Griffplatten des Quetschahns und drückt sanft, bis die Flüssigkeit genau, wie in Fig. 11, bis an die Marke herabgesunken ist. Dies verrichtet man gewöhnlich im Stehen. Man setzt sich nun vor die Bürette und lässt Säure in vollem Strahl in das Alkali laufen. Es findet nach einer gewissen Zeit Aufbrausen statt, welches man durch Umschütteln befördert, mit der Vorsicht, dass der Schaum nicht aus dem Glase steige. So lange noch Aufbrausen stattfindet, lässt man zufließen, bis die Farbe sich aus Blau durch Violett ins Zwiebelrothe verwandelt. Sobald die Farbe entschieden roth geworden ist, setzt man die Kochflasche auf eine Weingeistflamme und erhitzt unter öfterem starken Umschwenken bis zum Kochen der Flüssigkeit. War nur noch unzersetztes doppelt kohlensaures Alkali vorhanden, so wird die Flüssigkeit durch Kochen wieder blau; bleibt sie aber hellroth, so ist Säure im Ueberschuss vorhanden. Man lässt nun noch aus der Bürette Säure hinzu bis zu der nächsten ganzen Zehnerzahl. Hatte man z. B. vorläufig nur 37,5 CC. gehabt, so lässt man bis 40 CC. ablaufen, hatte man erst 64 CC. gehabt, so lässt man bis 70 CC. ablaufen. Dies geschieht deshalb, weil die Zehner in der Bürette direct durch Abwägen des ausfließenden Wassers festgesetzt, die Zwischenzahlen aber durch Eintheilung gewonnen sind. Man hat nun eine stark saure Flüssigkeit, aus welcher man durch Kochen und Ausblasen alle Kohlensäure leicht entfernen kann. Man hält eine ziemlich weite Glasröhre in die heisse Kochflasche und bläst erst hinein, um das Uebermaass der Kohlensäure

zu entfernen, dann saugt man aus, wodurch gewöhnliche Luft in die Flasche hineintritt. Es muss jetzt die Menge der zu viel zugesetzten Säure bestimmt werden. Man kann dies mit einer in Zehntel-CC. getheilten Bürette oder Pipette thun.

Da die Operation sehr schnell vor sich geht, so nehme ich häufig die Pipette von 10 CC. (Fig. 42, S. 27). Man saugt aus der Natronflasche auf, bis über 0, schliesst die Pipette mit dem an den Lippen befeuchteten Finger und lässt bis 0 ablaufen. Jetzt bringt man die Pipette über die Kochflasche, hält die Spitze hinein bis durch den Hals und lässt einlaufen, während man mit der linken Hand umschwenkt. Wenn durch die ersten Tropfen gar keine blaue Färbung entsteht, so ist viel Säure im Ueberschuss und man kann etwas stärker laufen lassen. Sobald aber die hineinfallenden Tropfen immer grössere blaue Stellen machen, lässt man tropfenweise fallen und schüttelt zwischen jedem Tropfen um. Es entsteht gegen Ende der Sättigung ganz kurz eine violette Nüance, die beim nächsten Tropfen in Blau übergeht. Man liest nun die verbrauchten CC. an der Pipette ab und notirt sie. Da das Alkali sich mit der Säure Volum gegen Volum sättigt, so zieht man die verbrauchten CC Alkali von denen der Säure ab und erhält dann die CC. Säure, welche von der zu untersuchenden Substanz gesättigt worden sind. Daraus berechnet man nun die Menge der Substanz, deren Natur man schon vorher kennt. Es wird durch diese Operation nicht erkannt, ob man Natron oder Kali vor sich habe, sondern nur wie viel Natron oder Kali, wenn man anderweitig weiss, dass es nur Natron oder Kali ist. Das Titriren ist also ein Wägen und die Wage giebt auch nur die Menge des Chlorsilbers, des schwefelsauren Baryts an, wenn man sicher weiss, dass es diese Körper sein müssen. Einen unbekannten Körper zu wägen hat am Ende der Analyse keinen Sinn.

Die Berechnung der Körper geschieht in diesem Werke nach einem bestimmten Princip, nämlich nach Atomgewichten, welche inmer in ganzen Litren enthalten sind.

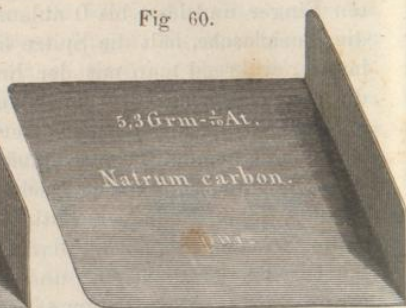
Die Probesäure enthält 1 Atomgewicht = 63 Grm. Kleesäure im Litre. Dieses Litre sättigt also von jedem Alkali ebenfalls ein Atom in Grammen ausgedrückt, folglich von kohlensaurem Kali 69,11 Grm., von kohlensaurem Natron 53 Grm., von Aetzkalk 28 Grm. u. s. w. Arbeitet man mit 100 CC. = $\frac{1}{10}$ Litre, so wird diese Menge auch $\frac{1}{10}$ Atom Alkali, in Grammen ausgedrückt, sättigen, folglich von kohlensaurem Kali 6,911 Grm., von kohlensaurem Natron 5,3 Grm. von Aetzkalk 2,8 Grm. Wenn man also 100 CC. Probesäure in die Bürette einfüllt, so würden diese bei chemisch reinen Stoffen, die man zu $\frac{1}{10}$ Atomgewicht abgewogen, ganz verbraucht werden und jedes CC. würde 1 Proc. der chemisch reinen Substanz vorstellen. Ist aber die Substanz nicht rein, so braucht man weniger als 100 CC. und die wirklich gebrauchten CC. stellen die Procente an chemisch reiner Substanz vor. Für Fabrikanten und für solche Geschäfte, worin sich dieselbe Arbeit

häufig wiederholt, ist es zweckmässig, die Atomgewichte in eigens zu-rechtgemachten Gewichtsstücken zu besitzen, die man dann ohne Wei-teres auf die im Gleichgewicht stehende Wage zu legen hat. Ich habe solche Gewichte aus Argentanblech gemacht, welches Metall sich wegen seiner Härte, seiner chemischen Indifferenz ganz besonders als Gewicht-metall empfiehlt. Die Plattenform bietet Raum genug, um die Bedeu-tung des Stückes mit Stahlbuchstaben darauf zu schlagen, Fig. 59 u. 60.

Fig. 59.



Fig. 60.



Atomgewichte zum Abwägen.

Diese Platten geben einen anschaulichen Begriff von der relativen Grösse der Atomgewichte. Man kann sie natürlich für andere Körper in glei-cher Art darstellen, wozu jedoch nur bei häufiger Wiederholung der-selben Arbeit Veranlassung ist. Wägt man also den zu prüfenden Kör-per mit diesem Gewichte ab, so stellt jedes verbrauchte CC. ein Procent der reinen Substanz dar. Man kann aber auch den Körper sogleich auf einen anderen Körper berechnet erhalten, wenn man das Atomgewicht des anderen Körpers abwägt. Das Atomgewicht des wasserleeren Kalis ist 47,11. Dieser Körper existirt gar nicht, würde aber, wenn er exi-stirte, in diesem Gewichte 1 Atom Kleesäure sättigen; ebenso würden 4,711 Grm. Kali 100 CC. Normalprobesäure sättigen. Wägt man also das kohlen-saure Kali im Atomgewicht des reinen wasserleeren Kalis ab, also 4,711 Grm., so stellt jedes verbrauchte CC. Säure 1 Proc. wasser-leeres Kali vor. Wägt man 5,611 Grm. ab ($47,11 + 9 = 56,11$), so würde der CC. 1 Proc. Kalihydrat vorstellen.

Man hat demnach bei allen Operationen, die so einfach sind, dass sich gleiche Atome sättigen oder zersetzen, immer nur $\frac{1}{10}$ Atom des-jenigen Körpers abzuwägen, dessen Gehalt oder Product man finden will, um in den verbrauchten CC. sogleich die Procente dieses Körpers zu haben. Beispielsweise: 1 At. Kohlensäure wiegt 22; wägt man also 2,2 kohlen-saures Kali ab, so geben die CC. Säure die Procente an Kohlensäure an.

1 At. Jodkalium wiegt 165,99; wägt man 16,599 Grm. kohlen-saures Kali ab, so geben die verbrauchten CC. Säure die Procente Jod-kalium an, die man aus dem vorliegenden kohlen-sauren Kali durch Sättigung mit Jodwasserstoffsäure oder mit Eisenjodür erhalten könnte.

Es giebt aber auch viele Fälle, wo man nicht gerade ein bestimmtes Gewicht nehmen kann, sondern den Gehalt an einem gegebenen Objecte finden will. In diesem Falle findet eine einfache Berechnung statt nach den ursprünglichen Zahlen der Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zu einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis 45 CC. Säure verbraucht, so hat man ganz einfach den Ansatz: 100 CC. : 6,911 kohlensaurem Kali = 45 CC. : x kohlensaurem Kali, woraus $x = \frac{6,911 \cdot 45}{100} = 3,109$ Grm. kohlensaurem Kali gefunden wird.

Um diese Proportionalrechnung in eine einfache Addition zu verwandeln, kann man im Voraus die Berechnung auf die neun Ziffern ausführen. Wir wissen, dass 1000 CC. Probesäure 69,11 Grm. kohlensaures Kali anzeigen; jeder CC. zeigt also $\frac{69,11}{1000} = 0,06911$ Grm. kohlensaures Kali an. Wir erhalten also eine Tafel von folgender Gestalt:

	Cubikcentimeter								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlen-saur. Kali	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199

Berechnen wir nach dieser Tafel die beispielsweise angenommenen 45 CC., so haben wir

40 CC. = 2,7644 (nämlich in der Columnne 4 das Komma eine Stelle rechts)

+ 5 CC. = 0,3455

macht 3,1099 Grm., wie oben.

Es ist demnach in allen Fällen die Berechnung in eine einfache Addition verwandelt, welche eben so genau ist wie die Proportionalrechnung, wenn man die ganzen Atomgewichte in die Tafel aufnimmt.

Bei vielen anderen Analysen, wie bei den Reductions- und Oxydationsanalysen, der Bestimmung des Silbers, der Blausäure werden die Flüssigkeiten zu $\frac{1}{10}$ der gewöhnlichen Stärke genommen. Es kommt also auf das Litre statt 1 Atomgewicht nur $\frac{1}{10}$ At. und auf 100 CC. nur $\frac{1}{100}$ At. Dies hier nur beiläufig. Solche Flüssigkeiten werden Zehend Normal genannt.